

## DIRECT DIMETHYL ETHER FUEL CELLS

Patent number: JP2002505511T

Publication date: 2002-02-19

Inventor:

Applicant:

Classification:

- International: H01M8/06; H01M4/90; H01M8/04; H01M8/10

- european:

Application number: JP20000533918T 19990224

Priority number(s): WO1999CA00134 19990224; DE19981007876 19980225;  
US19980191049 19981112

Also published as:

WO9944253 (A1)

EP1060535 (A1)

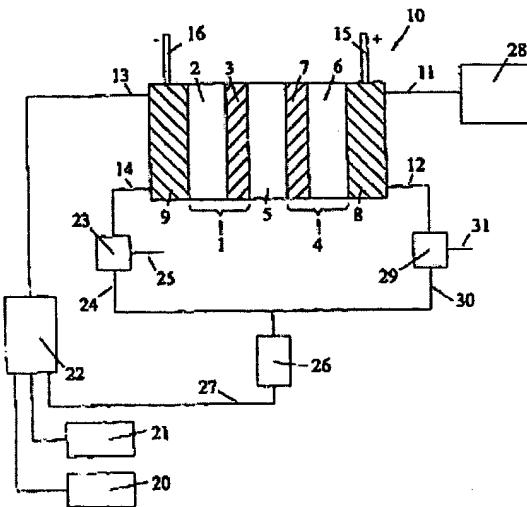
EP1060535 (B1)

AU739786 (B2)

Abstract not available for JP2002505511T

Abstract of correspondent: WO9944253

Low temperature fuel cells (10), e.g. solid polymer fuel cells, can operate directly on a fuel comprising dimethyl ether with dimethyl ether being oxidized at the fuel cell anode. Being highly soluble in water, dimethyl ether can be supplied as a liquid aqueous fuel solution (20, 21). As a fuel, dimethyl ether provides similar power characteristics as methanol but typically with a greater Faradaic efficiency in liquid feed solid polymer fuel cells.



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-505511

(P2002-505511A)

(43)公表日 平成14年2月19日(2002.2.19)

(51)Int.Cl.\*

H 01 M  
4/90  
8/04

識別記号

F I

H 01 M  
4/90  
8/04

テ-マート\*(参考)

Z 5 H 0 1 8  
M 5 H 0 2 6  
A 5 H 0 2 7

J

X

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-533918(P2000-533918)  
(86) (22)出願日 平成11年2月24日(1999.2.24)  
(85)翻訳文提出日 平成12年8月24日(2000.8.24)  
(86)国際出願番号 PCT/CA99/00134  
(87)国際公開番号 WO99/44253  
(87)国際公開日 平成11年9月2日(1999.9.2)  
(31)優先権主張番号 19807876.5  
(32)優先日 平成10年2月25日(1998.2.25)  
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)  
(31)優先権主張番号 09/191,049  
(32)優先日 平成10年11月12日(1998.11.12)  
(33)優先権主張国 米国 (US)

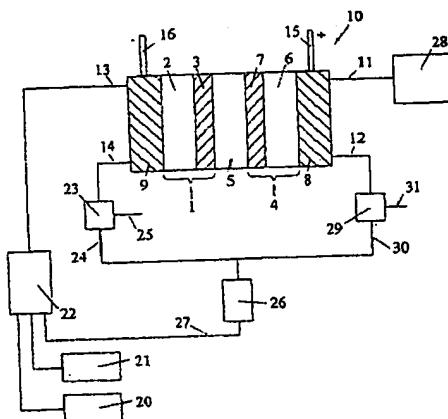
(71)出願人 バラード パワー システムズ インコーポレイティド  
カナダ国、ブリティッシュ コロンビア  
ブイ5ジェイ 5ジェイ9、バーナビー、  
グレンリヨン パークウェイ 9000  
(72)発明者 ミュラー、イエンス  
ドイツ連邦共和国 ブラウシュタイン、  
ブルクシュタイゲ 26  
(72)発明者 ウルバン、ペテル  
ドイツ連邦共和国 ウルム、 フュンフ  
- バウメ - ヴェク 195  
(74)代理人 弁理士 浅村・皓 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 直接ジメチルエーテル燃料電池

(57)【要約】

低温燃料電池 10、例えば固体高分子型燃料電池は、ジメチルエーテル含有燃料により、燃料電池アノードでジメチルエーテルを酸化させて直接作動させることができる。水に高度に可溶性なので、ジメチルエーテルは液体燃料水溶液(20、21)として供給することができる。燃料として、ジメチルエーテルはメタノールと同様な電力特性を与えるが、典型的には液体供給物固体高分子型燃料電池で一層大きなファラデー効率を与える。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 カソード、アノード、及び電解質を有する燃料電池の操作方法において、前記アノードにジメチルエーテル含有燃料流れを供給し、然も、ジメチルエーテルを前記アノードで直接酸化する段階を含む、上記方法。

【請求項2】 燃料電池の操作温度が約200℃未満である、請求項1記載の方法。

【請求項3】 燃料電池が固体高分子型燃料電池であり、電解質がプロトン交換膜からなる、請求項2記載の方法。

【請求項4】 燃料流れが液体である、請求項3記載の方法。

【請求項5】 液体燃料流れが、更に水を含有する、請求項4記載の方法。

【請求項6】 液体燃料流れが、水1リットル当たり約1.5モルより多いジメチルエーテルを含有する、請求項5記載の方法。

【請求項7】 液体燃料流れが補足的燃料を含有する請求項5記載の方法。

【請求項8】 補足的燃料がメタノールである、請求項7記載の方法。

【請求項9】 液体燃料流れが、水1リットル当たり0.1モルより多いジメチルエーテルを含有する、請求項8記載の方法。

【請求項10】 燃料流れを、約4バール絶対圧力より大きな圧力でアノードへ供給する、請求項1記載の方法。

【請求項11】 アノードが白金ルテニウム合金触媒を有する、請求項1記載の方法。

【請求項12】 酸化剤流れが、約3バール絶対圧力未満の圧力でカソードへ供給される、請求項1記載の方法。

【請求項13】 カソードへ供給される酸化剤流れの化学量論性が約1.6未満である、請求項1記載の方法。

【請求項14】 燃料電池を約300mA/cm<sup>2</sup>未満の電流密度で操作する、請求項1記載の方法。

【請求項15】 燃料電池のアノード排出物からの未反応ジメチルエーテルを燃料流れへ再循環する段階を含む、請求項1記載の方法。

【請求項16】 燃料電池のカソード排出物から未反応ジメチルエーテルを

燃料流れへ再循環する段階を含む、請求項1記載の方法。

【請求項17】 再循環段階が、加圧スイング吸収、水吸収、又は膜分離によりアノード排出物から未反応ジメチルエーテルを分離する段階を含む、請求項15記載の方法。

【請求項18】 再循環段階が、加圧スイング吸収、水吸収、又は膜分離によりカソード排出物から未反応ジメチルエーテルを分離する段階を含む、請求項16記載の方法。

【請求項19】 停止前にカソード中へジメチルエーテルを導入し、それによって停止中カソードの凍結を防ぐ段階を含む、請求項1記載の方法。

【請求項20】 燃料電池の操作中、アノードへ供給される燃料流れの組成を変える段階を含む、請求項1記載の方法。

【請求項21】 組成が燃料電池操作のパラメータに従って変動する、請求項20記載の方法。

【請求項22】 カソード、アノード及び電解質を有する燃料電池を備えた燃料電池装置であって、前記アノードがジメチルエーテル含有燃料流れ供給部の中のジメチルエーテルを直接酸化するように流通接続させてある、上記燃料電池装置。

【請求項23】 燃料電池が固体高分子型燃料電池であり、電解質がプロトン交換膜を有する、請求項22記載の燃料電池装置。

【請求項24】 燃料流れが液体流であり、燃料電池が液体供給による固体高分子型燃料電池である、請求項23記載の燃料電池装置。

【請求項25】 燃料流れが水を含む、請求項24記載の燃料電池装置。

【請求項26】 燃料流れが補足的燃料を含む、請求項25記載の燃料電池装置。

【請求項27】 補足的燃料がメタノールである、請求項26記載の燃料電池装置。

【請求項28】 燃料電池のために燃料流れを与えるための混合装置と；混合装置出口に流通接続されたアノードと；混合装置入口に流通接続された、ジメチルエーテル及び水の供給部と；を具えた、請求項25記載の燃料電池装置。

【請求項29】 燃料電池のための燃料流れを与えるための混合装置、混合装置出口に流通接続されたアノード、及び混合装置入口に流通接続されたジメチルエーテル、水、及びメタノールの供給部を具えた、請求項27記載の燃料電池装置。

【請求項30】 燃料電池の電極排出部を混合装置入口へ流通接続する循環ループ接続路を有する、請求項28記載の燃料電池装置。

【請求項31】 循環ループ接続路が熱交換器を有する、請求項30記載の燃料電池装置。

【請求項32】 循環ループ接続路が、加圧スイング吸収、水吸収、又は膜分離装置を有する、請求項30記載の燃料電池装置。

【請求項33】 循環ループ接続路が、燃料電池のカソード排出部を混合装置入口へ流通接続する、請求項30記載の燃料電池装置。

【請求項34】 循環ループ接続路が、燃料電池のアノード排出部を混合装置入口へ流通接続する、請求項30記載の燃料電池装置。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****(技術分野)**

本発明は、ジメチルエーテルがアノードで直接に酸化される、ジメチルエーテル含有燃料流れで直接作動する燃料電池に関する。本発明は特に、ジメチルエーテル含有液体燃料流れで直接作動する固体高分子型燃料電池に関する。ジメチルエーテルは主要な燃料として働くか又は混合燃料の一成分として働いてもよい。

**【0002】****(背景技術)**

固体高分子型電気化学的燃料電池は、反応物、即ち燃料及び酸化剤を転化して電力及び反応生成物を発生させる。電気化学的燃料電池は、一般に二つの電極、即ちカソード及びアノードの間に配置された電解質を用いている。電極での希望の電気化学的反応を引き起こすのに電極触媒が必要である。固体高分子型燃料電池は約80℃～約200℃の範囲で作動し、特に携帯及び移動する用途に好ましい。固体高分子型燃料電池は、二つの電極層の間に配置された固体高分子型電解質又はイオン交換膜を有する膜電極組立体（MEA）を用いている。各電極基体の一つの表面を横切って反応物を流すための流動フィールド板が、一般にMEAの各側に配置されている。用いられる電極触媒は金属ブラック、合金又は支持された金属触媒、例えば、炭素上の白金でもよい。電極触媒は、電極／電解質界面に組み込まれるのが典型的である。このことは、例えば、それを多孔質電気伝導性シート材料、又は「電極基体」、又は膜電解質上に付着させることにより達成することができる。

**【0003】**

電極触媒の効果的部位は反応物に近接することができ、燃料電池電流コレクタに電気的に接続されており、燃料電池電極にイオン的に接続されている。電子、プロトン、及び時には他の物質がアノード電極触媒の所で発生するのが典型的である。電解質はプロトン伝導体であるのが典型的であり、アノード電極触媒の所で発生したプロトンはその電解質を通ってカソードへ移動する。

**【0004】**

電気化学的燃料電池の性能の尺度は、与えられた電流密度に対する電池からの出力電圧である。与えられた電流密度に対し出力電圧が高い程、或は与えられた出力電圧に対し電流密度が大きい程、それに伴われる性能は良い。燃料電池の性能の別の尺度はファラデー効果であり、それは燃料電池の燃料消費量に伴われる全電流に対する実際の出力電流の比である。種々の理由から、出力電流を発生することなく燃料が燃料電池中で消費されることがある。例えば、燃料流れ中に酸素を流出させる場合（一酸化炭素不純物を除去するため）、又は、その代わり、燃料が膜電解質を通過してカソードで反応した場合である。従って、ファラデー効果が大きい程、燃料が一層効果的に使用されたことを示している。

#### 【0005】

電気化学的燃料電池で用いられる反応物には広い範囲のものが考えられており、そのような反応物はガス状又は液体状の流れとして供給することができる。例えば、酸化剤は実質的に純粋な酸素であるか、又は空気のような希釈酸素流でもよい。燃料流れは実質的に純粋な水素ガスであるか、又は適当な供給原料から誘導されたガス状水素含有改質流であるか、又は適当なガス状又は液体有機燃料混合物でもよい。

#### 【0006】

燃料の選択は燃料電池の用途によって変化させることができる。燃料は電気化学的に比較的反応性であり、安価で取扱い易く、環境に対し比較的安全であるのが好ましい。水素ガスは好ましい燃料である。なぜなら、それは電気化学的に反応性であり、燃料電池反応の副生成物が単に熱及び水だけだからである。しかし、水素は他の燃料又は燃料供給原料よりも保存及び取扱いが難しく、特に非静止型用途（例えば、携帯又は移動型）の場合にはそうである。このため、多くの用途で液体燃料が好ましい。液体燃料を用いた燃料電池装置は、一般に保存及び取扱い易い液体供給原料、例えば、メタノールから必要に応じて水素を発生させるための改質器を一般に組み込んでいる。しかし、改質器を使用することは装置の構造を複雑にし、装置の効率を実質的に低下する結果になる。別の改質器の使用を回避するため、その代わり水素以外の燃料を燃料電池で直接用いることができる（即ち、燃料電池アノードに改質せずに供給する）。燃料電池の内部では、燃

料混合物が電気化学的に反応し（直接酸化され）、電気を発生するか、又はその代わりに或る高温燃料電池（例えば、固体酸化物燃料電池）の場合のように、先ずその場で改質（内部改質）することができる。内部改質された後、次にその燃料を電気化学的に転化して電気を発生させる。そのような燃料電池装置は、別の改質器付属機構を必要とすることなく、水素よりも取扱い易い燃料を用いることができるが、一般に性能及び環境に関し、水素が基本的利点を与える。従って、これらの分野では、水素を基にした装置に対し一層好ましく競合することができる内部改質性直接酸化型燃料電池装置を与えるための改良が望まれている。

#### 【0007】

直接メタノール燃料電池（DMFC）は、最近多くの注目を集めている直接酸化型燃料電池である。DMFCは、一般に液体供給物による固体高分子型燃料電池であり、それは水性メタノール燃料混合物によって直接作動する。DMFCでは、膜電解質を通ってアノードからカソード側へメタノール燃料が実質的に漏洩する問題が屢々起きている。漏洩したメタノールはカソードで酸化剤と反応し、回収することができず、かなりの燃料の浪費及び燃料電池性能の低下を与える結果になる。漏洩を減少させるため、DMFCの燃料流れとして非常に薄いメタノール溶液（例えば、約5%のメタノール水溶液）が用いられるのが典型的である。残念ながら、そのような希薄な溶液は、寒い気候条件、典型的には、約-5℃までの低い条件では装置停止中に凍結に対する最低限の保護しか与えることができない。

#### 【0008】

液体供給物固体高分子型燃料電池で直接用いるために、ジメトキシメタン（DMM）、トリメトキシメタン（TMM）、及びトリオキサンを含めた別の液体燃料がPCT／国際特許出願No. WO 96/12317（出願番号PCT/US94/11911）に提案されている。メタノールと同様、これらの燃料は燃料電池アノードで酸化されて二酸化炭素及び水を、満足すべき燃料電池性能を与える速度で形成することができる。メタノールは、これらの燃料の各々についての酸化の中間生成物であると思われる。

#### 【0009】

ジメチルエーテル（DME）は、多量に入手することができ、ディーゼル燃焼エンジンのための一層奇麗な代替燃料と考えられてきた。DMEは室温及び常圧で気体であるが、約5バールで液化する。DMEは水に高度に可溶性でもある。1. 5Mより幾らか大きいDME水溶液は、周囲温度及び圧力で調製することができる。DMEはメタノールよりも大きな効率で天然ガスから合成することができ、従って、燃料又は燃料供給原料としてメタノールよりも好ましい。DMEは本質的に不可逆反応によりメタノールから作ることができるが、メタノールは可逆反応工程により製造されるのが典型的である。従って、DMEはメタノールよりも大きな収率で製造することができる。更に、DMEは、特に他の一般的エーテルに比較して、比較的安全である。

#### 【0010】

DMEは、外部改質により燃料電池装置の燃料流れとして用いるための改質流を製造するための供給原料として用いられてきた。例えば、R. A. J. ダムス (Dams)等は「輸送用途のための PEMFC 用水素を生成するアルコール、炭化水素及びエーテルの処理」(The processing of alcohols, hydrocarbons and ethers to produce hydrogen for a PEMFC for transportation applications), Proc. Inter. Soc. Energy Convers. Eng. Conf., 32nd, p. 837-842 (1997), Society of Automotive Engineers、で固体高分子型燃料電池に改質DMEを用いることができる可能性について論じている。DMEを改質するための種々の装置及び方法が当分野で、例えば欧州特許公報No. 0754649及びPCT/国際特許公報No. WO 96/18573 (出願番号PCT/US95/15628)に記載されている。更に、DMEは、典型的には約1000°Cで作動する固体酸化物燃料電池の燃料流れとして用いられてきた。この場合、DMEは燃料電池中で内部で改質され、分子状水素及び炭素酸化物を生成するが、この場合水素はアノードで酸化される。

#### 【0011】

##### (発明の開示)

或る条件下では、ジメチルエーテルを直接酸化してアノード電極触媒によりプロトンを発生させるジメチルエーテルで直接作動する燃料電池から、驚く程良好

な性能を得ることができることが発見された。この燃料電池の作動温度は、ジメチルエーテルを内部改質して水素分子を形成するものよりも低い。例えば、固体高分子型燃料電池は約200℃より低い温度で作動するのが典型的であり、この温度は一般にジメチルエーテルを内部改質するのには低過ぎる。更に直接ジメチルエーテル固体高分子型燃料電池は、満足すべき性能を示すことができ、特に液体供給物固体高分子型燃料電池のメタノール性能と比較してそうである。従って、ジメチルエーテルは直接燃料電池装置の主要な燃料として用いるのに適している。別法として、ジメチルエーテルは望ましい低い凍結点を有するので、それは液体供給物燃料電池の燃料供給部、例えば直接メタノール燃料電池の燃料供給部中の反応性凍結防止添加剤として用いることができる。

#### 【0012】

直接ジメチルエーテル燃料電池では、ジメチルエーテル含有燃料流れを直接燃料電池のアノードに直接供給し、そこで直接酸化する。従って、直接ジメチルエーテル燃料電池装置は、ジメチルエーテル燃料流れをアノードへ供給するための機構を有する。燃料流れは他の反応物を含んでいてもよく、液体として供給されるのが好ましい。例えば、水は反応物であり、燃料流れはジメチルエーテルの水溶液でもよい。ジメチルエーテルを主たる燃料として用いた場合、濃厚な溶液（水1リットル当り約1.5モル以上のジメチルエーテル）を用いてもよい。或は、ジメチルエーテルを一種類以上の付加的燃料と組合せて用いてもよい。例えば、液体燃料流れは、水1リットル当り約0.1モルより多いジメチルエーテルを含んでいてもよい。燃料流れは場合により酸を含んでいてもよい。

#### 【0013】

燃料電池アノードの所でのジメチルエーテルの反応速度は、用いられる燃料供給圧力を高くすることにより著しく増大することができる。例えば、約4バール絶対圧力より大きな圧力で液体燃料流れをアノードへ供給するのが有利である。燃料電池のアノードは、白金ルテニウム合金電極触媒を含んでいてもよい。

#### 【0014】

酸化剤側では、直接ジメチルエーテル燃料電池の性能は比較的低い酸化剤圧力、例えば、約3バールより低い絶対圧力で満足することができる。更に、性能は

、例えば約1.6より小さい比較的低い酸化剤化学量論性で満足することができる。（ここで、化学量論性とは、消費された反応物の比に対する供給された反応物の比として定義される）。圧縮された酸化剤流れの供給は、燃料電池装置中に実質的な寄生負荷(parasitic load)を与えることがあるので、低い酸化剤化学量論性及び（又は）圧力を使用するのが有利である。また、燃料電池装置の停止状態からの始動は、コンプレッサーが適切な圧縮空気の供給を行うことができるようになるまで、屡々遅れがある。従って、低い酸化剤圧力で作動することはできるることは、そのような系の始動を加速することができる。

#### 【0015】

特に低い電流密度では、直接ジメチルエーテル燃料電池は、他の型の燃料電池よりも有利な効率を示す。例えば、特に約300mA/cm<sup>2</sup>未満の電流密度では直接メタノール燃料電池よりも有利な効率を得ることができる。それら効率は、一般に未反応ジメチルエーテルを燃料流れ中へ再循環して戻すことにより改善される。未反応ジメチルエーテルは、一般にアノード排出物中に存在し、又それは、電解質を通る漏洩の結果としてカソード排出物中に存在することもある。しかし、メタノールのような或る他の燃料とは異なって、ジメチルエーテルはカソード電極触媒では反応しないのが典型的である。従って、カソード側へ漏洩したジメチルエーテル燃料は消費されず、不可逆的に失われることはない。従って、原理的には、カソード及びアノードの両方の廃棄物から未反応ジメチルエーテルを導入燃料流れ中へ再循環することができる。

#### 【0016】

燃料電池装置に直接ジメチルエーテルを供給するのに好ましい機構は、更に燃料電池のための燃料流れを与える混合装置を具えていてもよい。その場合、混合装置入口はジメチルエーテル及び水反応物の供給部に流通接続されているが、混合装置の出口は、燃料電池のアノードに流通接続されている。メタノールのような補足的燃料が燃料流れ中に望まれる場合、その付加的燃料の供給部も混合装置入口に流通接続することができる。種々の理由から、例えば、種々の負荷で一層大きな作動効率を得るために、燃料電池の作動中にアノードに供給される燃料流れの組成を変化させることが望ましいことがある。そのような場合、混合装置

は燃料電池の適切な作動パラメータに従って組成を修正することが望ましい。電極排出物からジメチルエーテルを再循環するため、その電極排出物を他の混合装置入口へ流通接続された再循環ループ接続路を用いることができる。循環ループ接続路中に熱交換器を用い、電極から排出された燃料流れを冷却してもよい。

#### 【0017】

燃料供給部中にジメチルエーテルが入っていることにより、燃料電池装置の全体的な凍結に対する保護が与えられる。しかし、停止前のカソード中にジメチルエーテルを導入することも、停止中のカソード中の水の凍結が防止される点で有利である。

#### 【0018】

##### (好ましい態様についての詳細な説明)

好ましい燃料電池装置は、直接ジメチルエーテル (DME) で作動する固体高分子型燃料電池の積層体からなる。DME は燃料電池アノードで水と直接反応してプロトン、電子及び二酸化炭素を発生する。カソードでは、それらプロトンと電子とが酸素と結合して水を発生する。従って、アノードへ供給される燃料流れは、DME と水との適当な混合物からなる。容積効率について、特に非静止用途の場合、燃料流れ及び（又は）その成分は液体状態で保存されるのが好ましい。

#### 【0019】

図1は、液体燃料供給物で作動し、排出物再循環を用いた直接ジメチルエーテル固体高分子型燃料電池装置の模式的図を示す。例示の目的から、図1では、積層体は単に一つの液体供給物燃料電池10によって表してある。燃料電池10は、固体高分子型膜電解質5に結合された多孔質カソード4及び多孔質アノード1からなる膜電極組立体 (MEA) を有する。多孔質アノード1は、炭素室基体2及び電極触媒層3からなるのが典型的である。プロトン伝導性アイオノマーが、電極触媒層3、及び場合により基体2の全体に分散しているのが好ましい。同様なやり方で多孔質カソード4は、同様にアイオノマーを全体に分散させた炭素室基体6及び電極触媒層7からなるのが典型的である。酸化剤流れ動フィールド8及び液体燃料流れフィールド9が、夫々カソード基体6及びアノード基体2に対し膜電解質5とは反対の面上にプレスされている。燃料電池10は酸化剤入口1

1、酸化剤出口12、液体燃料流れ入口13、及び液体燃料流れ出口14を有する。電力は燃料電池から、夫々正端子15及び負端子16を通って得られる。

#### 【0020】

図1に示す通り、燃料流れはDME／水供給部20、液化DME供給部21から誘導されたDME／水混合物、及び導管27からの再循環されたDME／水混合物である。DME／水供給部20は、燃料電池の作動に望ましい濃度で与えられている。ここに示した構造は、再循環DME／水混合物が、一般に燃料流れに望まれている濃度よりも低い濃度のDMEを含む場合に好ましい。そのような場合、希望の濃度は、その混合物を、DME供給部21からの導管27を通るDMEで適切に增量することにより調製することができる。この構造の利点は、DME／水供給部20、液化DME供給部21、及び導管27の各々が、夫々の流体中で、低温条件で凍結に対する保護を与えるのに充分なDMEを含有することができることである。しかし、装置構造及び操作の特異性により、他の構造が好ましいこともある。

#### 【0021】

DME／水供給部20、液化DME供給部21、及び導管27の各々からの流体を、次に混合装置22の入口へ供給し、そこでそれら流体を一緒にして適切な燃料流れを形成する。或る状況下では、燃料流れの組成を変化することができる望ましい。例えば、メタノール／DME／水燃料流れを用いる場合、一層大きな効率を得るために燃料電池の負荷が小さい間、DME濃度を増大することが望ましいことがある。結局、或る装置パラメータ（例えば、積層体電圧）に従って混合装置22により与えられる燃料流れの組成を制御することが望ましいことがある。燃料流れの組成を監視し、制御するために、適当な濃度センサーを用いることが望ましい。

#### 【0022】

一層大きな反応速度を達成し、アノードを通って循環する水の量を減少させるため、燃料流れは高い濃度の燃料を含むのが好ましい。水に対するDMEの溶解度は、標準の温度及び圧力で比較的高く、約1.6モル／lである。この濃度範囲のDME溶液を、直接DME燃料電池で用いることができる。更に、高い燃料

流れ圧力は、或る直接DME燃料電池の反応速度を著しく大きくする結果になることがあることが判明している。従って、高い燃料流れ圧力（例えば、4バール絶対圧以上）が好ましいであろう。

#### 【0023】

図1に示した燃料流れは、燃料流れフィールド9を通って流れ、その時過剰な部分は分離器23へ排出され、そこで二酸化炭素反応生成物が燃料流れ排出物中の未反応DME及び水から分離される。二酸化炭素は導管25を通って排気され、一方未反応DME／水混合物は導管27を通って再循環される。熱交換器26を用いて再循環して流れる流体の幾らか又は全てを冷却することができる。

#### 【0024】

図1の酸化剤流れは、圧縮空気供給部28によって与えられ、酸化剤流れ動フィールド8を通って流れる。ジメチルエーテルを使用することにより、燃料電池の性能に悪影響を与えないで、低い酸化剤化学量論性（例えば、1.6未満）を用いることが可能になる。結局、必要な圧縮空気は少なくなり、それによってコンプレッサーを使用することに伴われる寄生電力損失を減少させ得る。

#### 【0025】

上記燃料流れの条件下では、膜5によつては、DMEは他の点では慣用的な固体高分子型燃料電池の構造でカソードへ漏洩することがある。有利ではあるけれども、カソードの状態はアノード状態とは同じではなく、カソードでのDMEの反応は一般に慣用的カソード電極触媒では無視できるものである。この未反応DMEは同様に回収されるのが望ましく、従つて図1に示す通り、カソード排出物からの再循環ループ接続路を用いることもできる。カソード排出物中のDME及び水から酸素及び二酸化炭素を分離するために分離器29を用いる。前者は導管31から排気し、一方後者は導管30を通つて再循環する。分離器29は、例えば加圧スイング吸収、水吸収、又は膜分離法を用いてそのような分離を達成することができる。

#### 【0026】

慣用的固体高分子型燃料電池の構造ではDMEの漏洩はかなりあるが、膜又はアノード電極触媒に対する適当な改良により漏洩の程度は減少させ得るものと予

想される。一層選択性の膜はプロトンを通過するが、DMEの通過は無視できるものである。或は、改良されたアノード電極触媒は満足すべき反応速度を与えるが、燃料の圧力が低い場合であり、それによって漏洩を減少することができる。

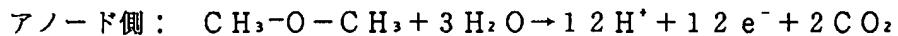
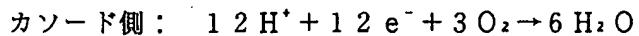
#### 【0027】

図1に示す装置では主要な燃料としてDMEを用いる。しかし、DMEは、保存中、燃料電池装置のアノード側の凍結に対し保護を与えることにより凍結防止燃料又は燃料添加剤として潜在的な利点を与える。更に、幾らかのDMEはプロトン交換膜電解質中へ拡散して通り、それにより膜電解質の凍結を防ぐのに役立つ。アノード側の凍結を防ぐため、ジメチルエーテル含有流体をカソードを通してフラッシュし、残留する水を掃き出し、DME溶液で置換するのが望ましい。

#### 【0028】

直接DME固体高分子型燃料電池で行われる電気化学的反応は完全には理解されていない。しかし、理論によって拘束されるものではないが、次に提案する反応及び説明は、今日までの観察に合うものと思われる。

#### 【0029】



#### 【0030】

DMEは、先ず上昇した電位でアノード電極触媒表面上に吸着される。吸着された部分は水分子により攻撃され、電極触媒上に吸着されたメタノール部分を残し、メタノールの分子を放出する。その部分及び放出されたメタノールの両方が次に慣用的直接メタノール燃料電池の場合のように酸化される（反応、 $\text{CH}_3\text{O}\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- + \text{CO}_2$ による）か、又は後者の場合には膜を通じて漏洩することがある。漏洩したメタノールは、一般にカソードで容易に反応し、そのためカソード排出物中に見られるメタノールは無視することができる。しかし、カソード排出物中にはメタノール漏洩反応の生成物及びアノードで生じた二酸化炭素の漏洩にもよるものとして二酸化炭素が見出される。

#### 【0031】

幾らかのDMEがカソード側へ漏洩することもあるが、典型的には反応しない

。慣用的カソード電極触媒ではDMEはアノードで合理的な速度で反応するが、カソードではそうならない幾つかの理由が存在し、それにはカソードでのDMEの濃度が低く、酸素の濃度が高いこと（これは酸素と競合してDMEが電極触媒に吸着されるのを困難にする）、水の濃度が低く（水は反応に必要である）、圧力が低いこと（次の例で圧力対性能の効果を参照）が含まれる。或る態様では、カソード側ではDMEは少なくとも実際的には反応するようには見えない。結局、原理的にはそれは回収することができ、それによって燃料効率を向上させることができる。

#### 【0032】

次の諸例は本発明の異なった態様及び特徴を例示するために与えられているが、これらは本発明を何等限定するものではないと見做すべきである。

#### 【0033】

##### 電気化学的電池の諸例

燃料電池の作動に重要な電圧範囲でメタノール及びジメチルエーテルの燃料水溶液について循環電流電圧曲線を得た。白金作動電極、対電極、及び参照電極を用いて0.1Mの硫酸を含む試験電池で25℃及び周囲圧力で測定を行った。燃料水溶液を酸電解質へ添加し、電池電位をRHE（可逆水素電極）に対し50mVに制御した。次に電圧を50mV/sで掃引した。図2aは0.01Mメタノール（MeOH）水溶液についての結果（RHEに対する電圧の関数としての電流）を示している。図2bは、0.1MのDME水溶液についての結果を示している。各図には、バックグラウンド掃引も示してある。メタノール溶液は掃引中実質的な活性度を示しているが、DME溶液については活性度は殆ど見られない。

#### 【0034】

図2bの水素ピークは、DMEの添加により実際には影響を受けない（200mVより低い電圧でのバックグラウンド及びDMEの掃引を比較されたい）。このことは、有機物質により作動電極が著しく覆われることはないことを示唆しており、DMEの吸着は行われないことを暗示している。電位が約300mVを越えると、水素ピークは可逆掃引又は続く掃引で幾らか抑制されているように見え、幾らかのDME部分が吸着されたことを示唆している。何回かの掃引の後（図示

されていない)、循環電流電圧の結果は、定性的にメタノールを添加した場合と同様に見える。電位を上昇させないと、15分の後又は上昇させた温度でも、DME添加による水素ピークの顕著な抑制はない。従って、低い電位では、DMEのメタノール又は他の物質への転化は無いものと思われる。

#### 【0035】

上記条件では、メタノールは直接燃料電池に対する適切な燃料であると思われるが、循環電流電圧に基づくと、DMEは充分活性であるとは思われない。

#### 【0036】

図2cでは、メタノール(MeOH)、DME、及びジメトキシメタン(DMM)の或る水溶液の酸化について94°Cでターフェルプロットを得た。白金／ルテニウムアノードを用いた測定電池に、3バールの絶対圧力で0.7Mの燃料水溶液を供給した。電池には、動的水素電極(DHE)として働く水素を供給したカソードも用いた。

#### 【0037】

図2cのDMM及びメタノール溶液についてのターフェル勾配は同様であり、同様な反応機構を示唆している。例えば、DMMは、電池中でメタノールへ完全に転化し、然る後、メタノールと同様に反応する。しかし、DME溶液についての勾配は他のものよりも実質的に小さく、異なった反応機構を示唆し、更にDMEが他の燃料のいずれに対してもそれ程反応性ではないことを示唆している。

#### 【0038】

##### DME燃料を用いた燃料電池の諸例

供給燃料流れとしてDME／水混合物を用いて固体高分子型燃料電池を構成し、種々の条件下で試験した。比較の目的でメタノール／水燃料流れも用いた。次の記載中で別に指示しない限り、アノード及びカソードは、TGP級(東レの製品)炭素繊維紙基体上に夫々約4mg/cm<sup>2</sup>の装填量で無担体白金／ルテニウム及び白金触媒を含んでいた。活性電極面積は約49cm<sup>2</sup>であった。用いた膜電解質はナフィオン(Nafion)(商標名)117であった。酸化剤流れとして3バールの絶対圧力に圧縮した空気を用い、供給燃料流れは5バールの絶対圧力(室温でのDMEの蒸気圧にほぼ等しい)の1.5MのDME水溶液であった。流体

の流量は、 $300 \text{ mA}/\text{cm}^2$  の電流密度で、酸化剤化学量論性が 2 であり、燃料化学量論性が DME 及びメタノール燃料流れに対し夫々約 2.5 及び 2 になるような流量であった。

#### 【0039】

直接メタノール燃料電池及び直接DME燃料電池についての分極曲線（即ち、電流密度の関数としての電圧）を約 125°C で決定し、図 3 に示す（夫々 DMFC 及び DDFC として示してある）。直接DME燃料電池（DDFC）の性能は、直接メタノール燃料電池（DMFC）と比較して好ましい。低い電流密度では、直接DME燃料電池の作動電圧は、直接メタノール燃料電池のそれよりも大きかった。

#### 【0040】

直接DME燃料電池（DDFC）及び直接メタノール燃料電池（DMFC）について、約 115°C で電圧、ファラデー効率、及び全効率（夫々、 $\eta_V$ 、 $\eta_F$ 、及び $\eta_{TOT}$  で示してある）を決定した。各電池についての種々の効率を、或る範囲の電流密度に亘って図 4 に比較できるように示してある。ここでは電圧効率は、燃料電池の全反応に伴われる平衡電位で作動電圧を割ることにより与えられている。DME 反応については、電圧効率を決定するのに用いた平衡電位（約 110 °C 及び低い加熱値での平衡電位）は 1.129 V であった。メタノール反応については、電圧効率を決定するのに用いた平衡電位（約 110 °C 及び低い加熱値での平衡電位）は 1.057 V であった。

#### 【0041】

ファラデー効率は、燃料電池の燃料の反応からどの位の電気が得られるかを示している。従って、ファラデー効率は、例えば燃料が利用可能な電気を発生することなく漏洩し、カソードで反応した場合には低くなる。しかし、ファラデー効率は、燃料が反応することなく燃料電池を通過した場合には影響を受けない。この未反応燃料は原理的に回収され、再使用することができる。（勿論、未反応燃料が回収されないならば実際には損失が起きる）。

#### 【0042】

ここでは、ファラデー効率は、電気を発生するのに消費された燃料の量を、電

気発生消費燃料+漏洩の結果としてカソードでの反応により消費された燃料の量で割ることにより与えられている。電気発生で消費された燃料の量は、燃料電池の電気出力から簡単に決定される。カソードで反応した燃料の量を決定するため、メタノール（アノードでのDMEの反応で中間体として提案されており、それが次にカソードへ漏洩することがある）だけがカソードで反応し、それによって二酸化炭素を発生するものと仮定した。DMEは反応しないと仮定した。そこで、カソード排出物中の二酸化炭素の全量を、ガスクロマトグラフィーにより定量した。アノードからの二酸化炭素生成物の漏洩により生じた寄与分についてこの全量を補正した後、残りの二酸化炭素の量が、漏洩メタノールから発生した二酸化炭素であることを示している。アノードから漏洩した二酸化炭素の量は、カソードに窒素を流しながら、燃料電池に負荷を加えることにより決定した。このようにして実際の作動中のアノードの条件をその負荷を用いて再現することができた。しかし、カソードは不活性（酸素が存在しない）なので、窒素排出物中の二酸化炭素の量は、今や漏洩からのみ生じたものである（これらの値の満足すべき重複確認は、カソード排出物中の酸素の量を定量することに基づく別の方法を用いても得られている。消費された酸素の全量は、電気を発生するのに消費された量+漏洩メタノールとの反応で消費された量を表している）。

#### 【0043】

最後に、全効率は、電圧とファラデー効率との積によって与えられる。

#### 【0044】

図4に示したように、直接メタノール燃料電池の効率と比較して、特に低い電流密度では直接DME燃料電池の効率は好ましい。

#### 【0045】

直接ジメチルエーテル燃料電池（DDFC）の酸化剤化学量論性の関数として示した性能を、直接メタノール燃料電池（DMFC）の性能と比較した。両方共酸化剤流れとして空気により操作した。図5は、 $100\text{ mA/cm}^2$ の一定電流密度で約 $125^\circ\text{C}$ で得られた値を比較したものである。約1.6より低い酸化剤化学量論性では、直接メタノール燃料電池の性能は急速に低下した。しかし、直接DME燃料電池の性能は、酸化剤化学量論性が1.2より低くても比較的一定

したままになっている。

#### 【0046】

アノード分極曲線に対する燃料流れ圧力の影響を、直接DME燃料電池で約115℃、1.37Mの水性DME燃料流れで作動させて決定した。図6は、幾つかの燃料流れ圧力について電流密度の関数として動的水素電極（DHE）対電圧を示している。ここでは、アノードに対する圧力の影響を、カソードに3バール絶対圧で水素を流し、それによりカソードを動的水素電極（DHE）として用いることにより全てのカソード効果から分離した。従って、図6についてはアノードの過電圧だけが測定されている。アノード電極触媒中のRuが溶解するのを防ぐため、電圧は800mV未満に維持した。図6に示す通り、圧力は分極曲線に大きな影響を与える。メタノール燃料を用いた場合、そのような圧力効果は見られていない（図示せず）。

#### 【0047】

直接DME燃料電池の作動中のDME漏洩量は、カソード排気物のガスクロマトグラフィーにより決定した。この電池で用いられた燃料流れは、加圧された1.8MのDME水溶液であった。空気を4.5バールの絶対圧力で485標準ml／分（300mA/cm<sup>2</sup>で約2の酸化剤化学量論性に相当する）でカソードへ送った。約120℃で幾つかの作動電流密度での排出物中のDME濃度は、次の表に示してある。

#### 【0048】

【表1】

電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	0	50	100	150	200
DME濃度 (体積%)	2.00	1.62	1.34	1.18	1.03

#### 【0049】

カソード排出物中のCO<sub>2</sub>の濃度も、1.00 mA/cm<sup>2</sup>で0.60%であることが測定された。この中で0.29%はアノードからのCO<sub>2</sub>漏洩に起因し、0.31%はメタノール（上記ファラデー効率を決定するための手順によるなどして決定された中間酸化生成物）の漏洩からの反応生成物に起因する。更に、カソード排気物中のDMFの濃度は、カソードに窒素を流しながら決定した。カソードを酸素での作動から窒素による作動へ切り替えた時、DME濃度に顕著な変化は観察されておらず、それにより、カソードではDMEは反応しないと言う仮定が確認された。

#### 【0050】

##### メタノール/DME燃料を用いた燃料電池の例

供給燃料流れとしてメタノール/DME/水混合物を用いて固体高分子型燃料電池も構成し、試験した。この場合も比較の目的でメタノール/水燃料流れを用いた。これらの燃料電池は前の例の場合と同様に構成し作動させたが、但し条件は従来の直接メタノール燃料電池のものに一層近づけた。特に、1バール絶対圧の低い燃料流れ圧力を用いた（直接メタノール燃料電池のための典型的な操作圧力であるが、図6に示したような直接DME燃料電池にとっては好ましい圧力ではない）。更に、燃料電池は、異なった厚さの炭素繊維紙基体を用い、約95℃で操作した。

#### 【0051】

図7aには、0.25Mのメタノール水溶液で操作した直接メタノール燃料電池と、0.25Mメタノール/0.25DME水溶液で操作した直接メタノール/DME燃料電池についての分極曲線を比較できるように示されている。比較して、直接メタノール/DME燃料電池は低い電流密度では好ましいが、大きな電流密度ではその性能は幾らか悪くなる。

#### 【0052】

図7bは、0.4Mメタノール/0.1M DMEの水溶液により直接作動させた燃料電池と、0.5Mのメタノール水溶液及び0.4Mのメタノール水溶液により作動させた燃料電池との分極曲線を比較できるように示している。この場合も直接メタノール/DME燃料電池は直接メタノール燃料電池と比較して好ま

しい。(DME 1モルの反応は、メタノール1モルの場合の2倍の数の電子を含むことに注意されたい)。

本発明の特定の部材、態様及び用途について記載し、示してきたが、勿論本発明はそれらに限定されるものではないことは分かるであろう。なぜなら、本明細書の本質及び範囲から離れることなく、特に前記教示を考慮に入れて、当業者は修正を行うことができるからである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

直接ジメチルエーテル固体高分子型燃料電池装置の模式的図である。

【図2a】

燃料電池操作に重要な電圧範囲でメタノール及びエーテルの水溶液についての循環電流電圧曲線を示す。

【図2b】

燃料電池操作に重要な電圧範囲でメタノール及びエーテルの水溶液についての循環電流電圧曲線を示す。

【図2c】

メタノール、ジメチルエーテル、及びジメトキシメタンの水溶液の酸化についてのターフェルプロットを示した図である。

【図3】

直接ジメチルエーテル燃料電池の分極曲線と、直接メタノール燃料電池の分極曲線とを比較できるように示した図である。

【図4】

直接ジメチルエーテル燃料電池の種々の効率を、直接メタノール燃料電池のそれらと比較できるように示した図である。

【図5】

直接ジメチルエーテル燃料電池の性能を、直接メタノール燃料電池の性能とを酸化剤化学量論性の関数として、比較できるように示した図である。

【図6】

直接ジメチルエーテル燃料電池のアノード分極曲線に対する燃料流れ圧力の影

響を示す図である。

【図7 a】

0. 25Mのジメチルエーテル／0. 25Mのメタノール水溶液により直接作動させた燃料電池についての分極曲線を、0. 25Mのメタノール水溶液により作動させたものと比較できるように示した図である。

【図7 b】

0. 1Mのジメチルエーテル／0. 4Mのメタノール水溶液により直接作動させた燃料電池についての分極曲線を、0. 5Mのメタノール水溶液及び0. 4Mのメタノール水溶液により作動させた燃料電池のものと比較できるように示した図である。

【図1】

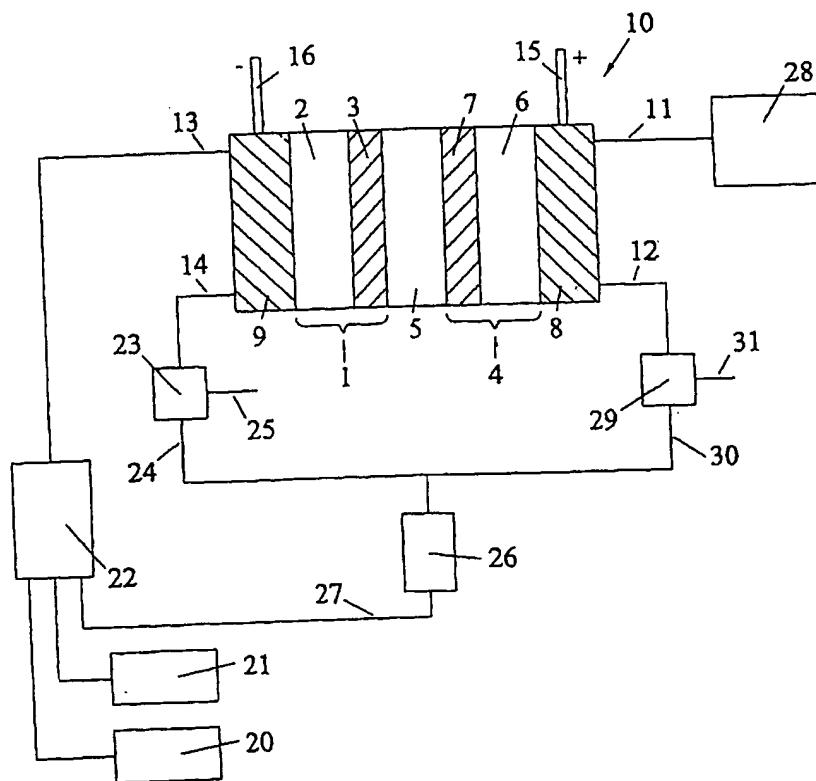
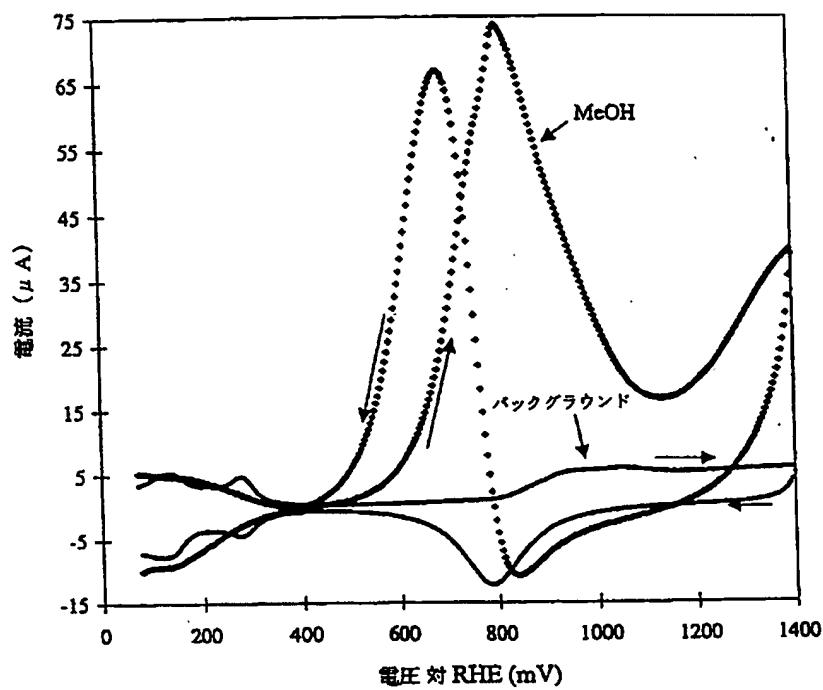
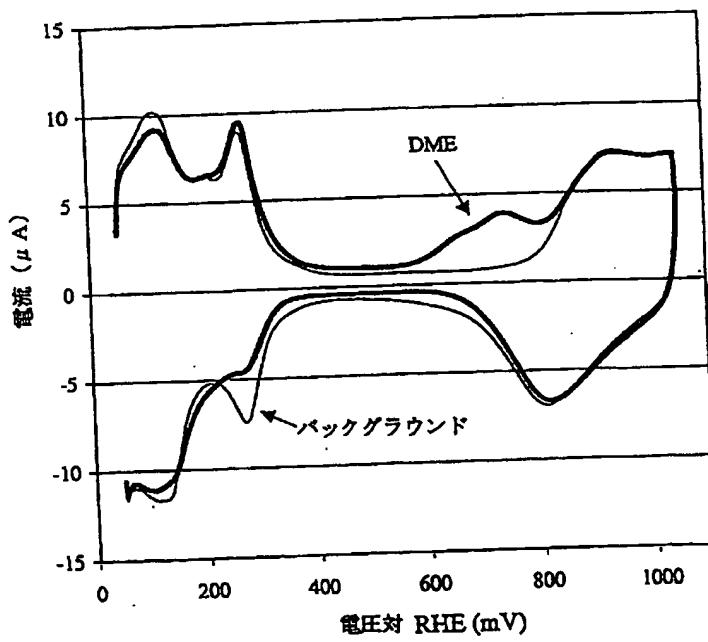


FIG. 1

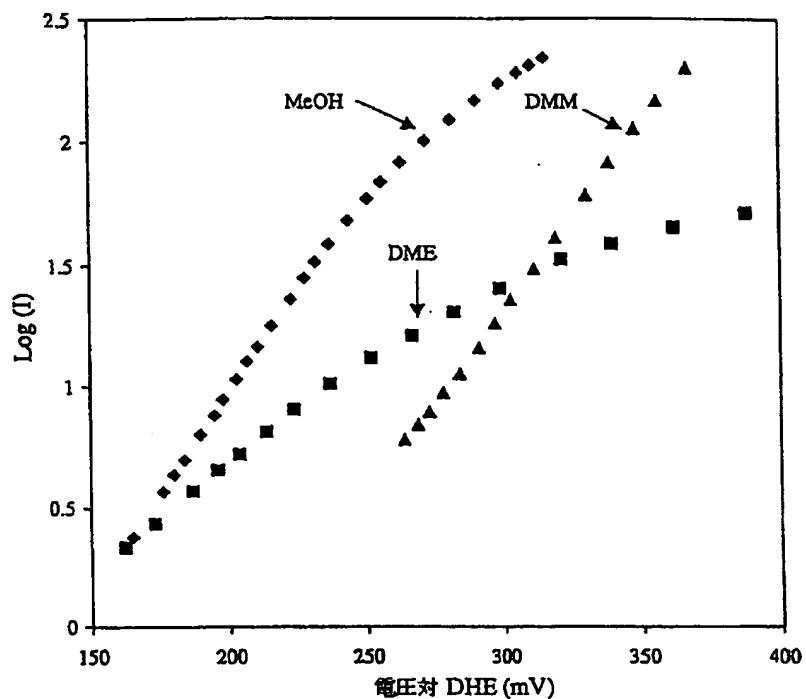
【図2a】



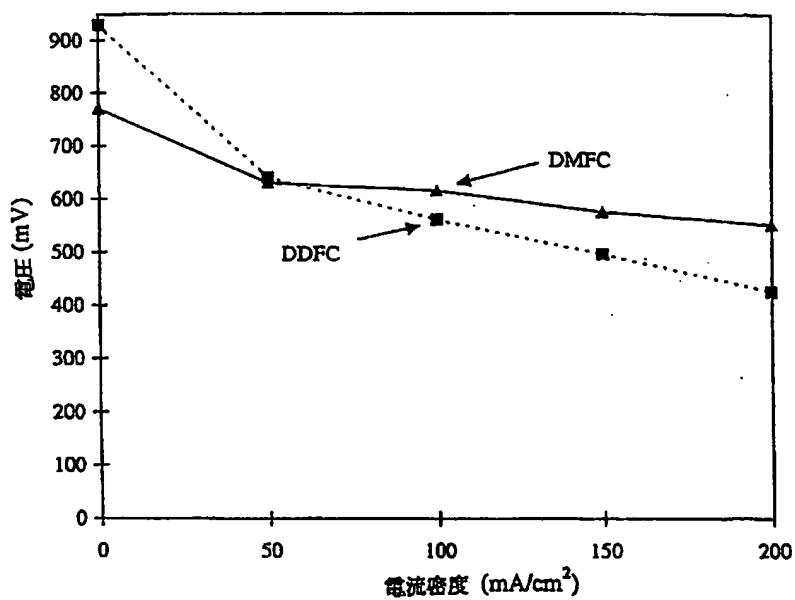
【図2b】



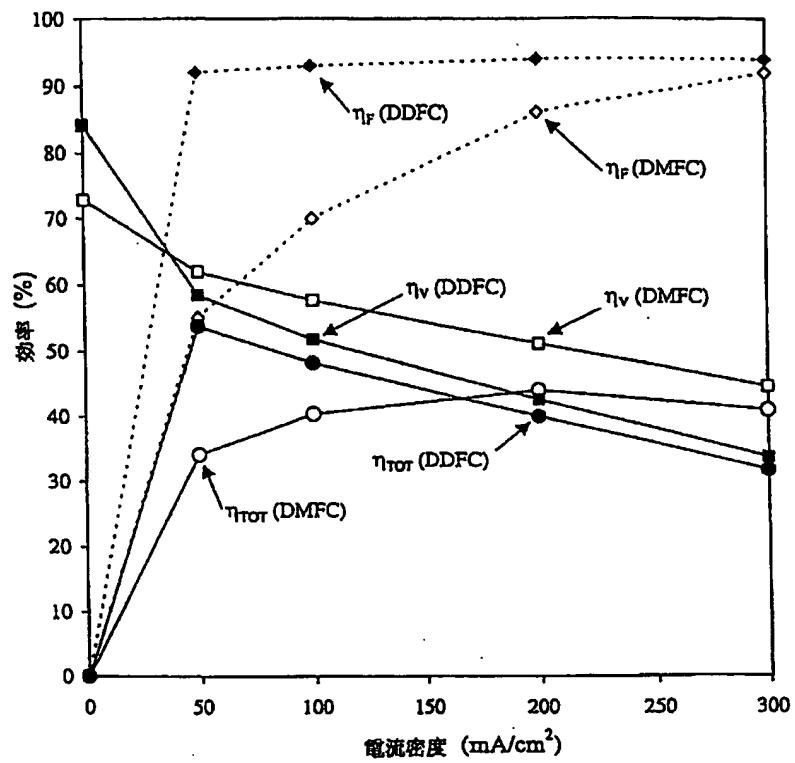
【図2.c】



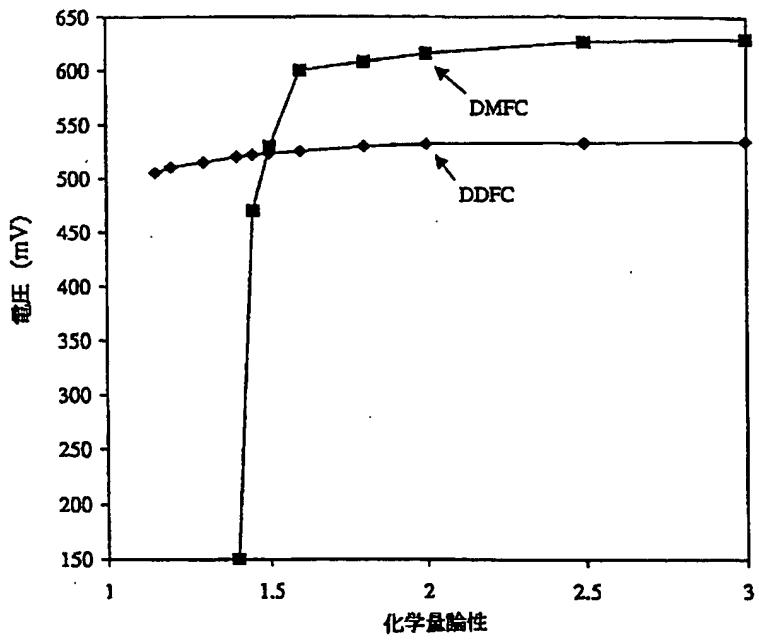
【図3】



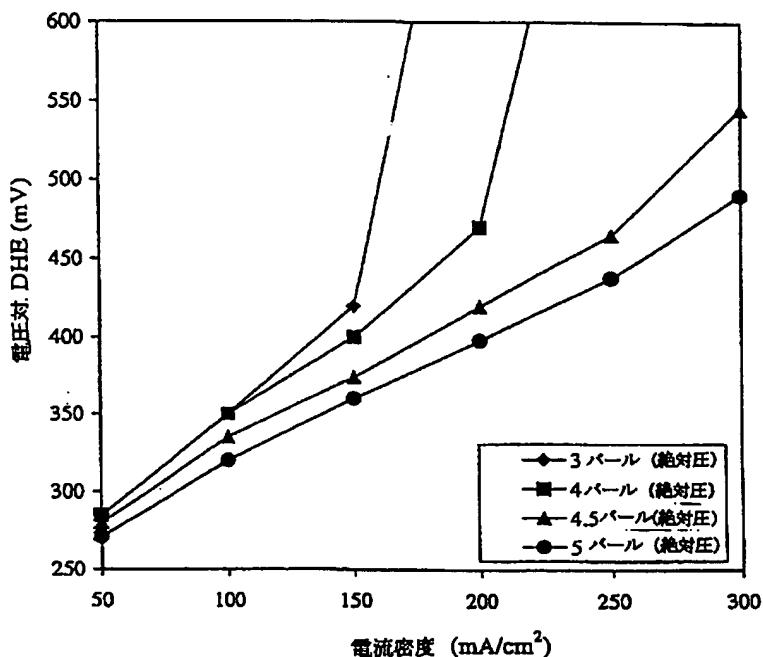
【図4】



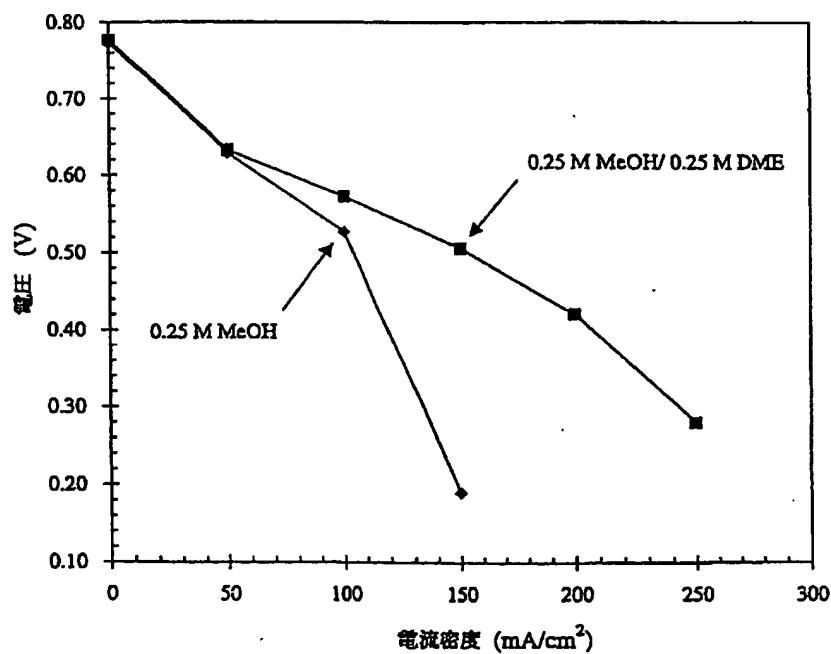
【図5】



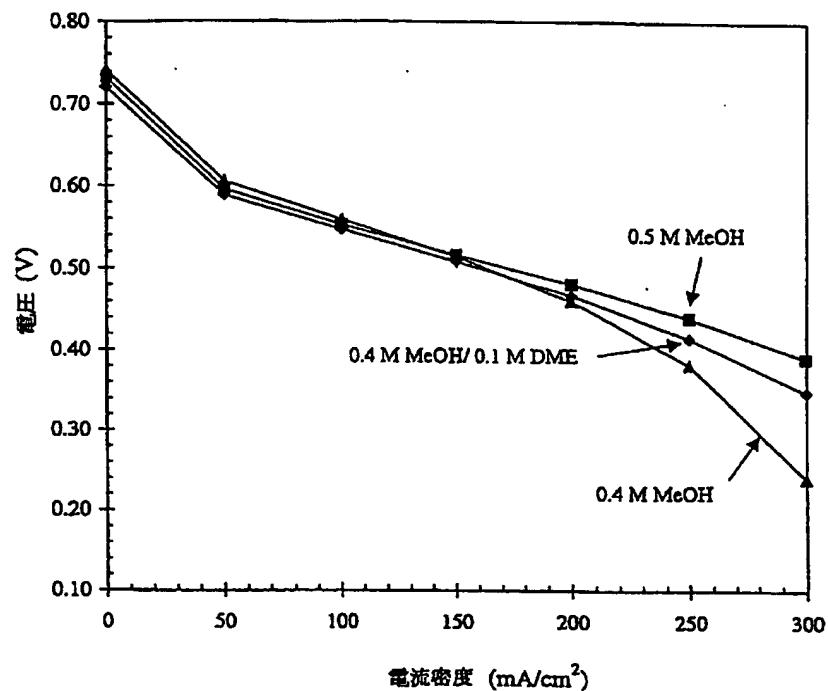
【図6】



【図7 a】



【図7b】



【手続補正書】特許協力条約第3.4条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年2月22日(2000.2.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カソード、アノード、及び固体高分子電解質を有する燃料電池の操作方法において、前記アノードにジメチルエーテル含有燃料流れを供給し、然もジメチルエーテルを前記アノードで直接酸化する段階を含む、上記方法。

【請求項2】 燃料電池の操作温度が約200℃未満である、請求項1記載の方法。

【請求項3】 燃料電池が固体高分子型燃料電池であり、電解質がプロトン交換膜からなる、請求項2記載の方法。

【請求項4】 燃料流れが液体である、請求項3記載の方法。

【請求項5】 液体燃料流れが、更に水を含有する、請求項4記載の方法。

【請求項6】 液体燃料流れが、水1リットル当り約1.5モルより多いジメチルエーテルを含有する、請求項5記載の方法。

【請求項7】 液体燃料流れが補足的燃料を含有する請求項5記載の方法。

【請求項8】 補足的燃料がメタノールである、請求項7記載の方法。

【請求項9】 液体燃料流れが、水1リットル当り0.1モルより多いジメチルエーテルを含有する、請求項8記載の方法。

【請求項10】 燃料流れを、約4バール絶対圧力より大きな圧力でアノードへ供給する、請求項1記載の方法。

【請求項11】 アノードが白金ルテニウム合金触媒を有する、請求項1記載の方法。

【請求項12】 酸化剤流れが、約3バール絶対圧力未満の圧力でカソードへ供給される、請求項1記載の方法。

【請求項13】 カソードへ供給される酸化剤流れの化学量論性が約1..6未満である、請求項1記載の方法。

【請求項14】 燃料電池を約300mA/cm<sup>2</sup>未満の電流密度で操作する、請求項1記載の方法。

【請求項15】 燃料電池のアノード排出物からの未反応ジメチルエーテルを燃料流れへ再循環する段階を含む、請求項1記載の方法。

【請求項16】 燃料電池のカソード排出物から未反応ジメチルエーテルを燃料流れへ再循環する段階を含む、請求項1記載の方法。

【請求項17】 再循環段階が、加圧スイング吸収、水吸収、又は膜分離によりアノード排出物から未反応ジメチルエーテルを分離する段階を含む、請求項15記載の方法。

【請求項18】 再循環段階が、加圧スイング吸収、水吸収、又は膜分離によりカソード排出物から未反応ジメチルエーテルを分離する段階を含む、請求項16記載の方法。

【請求項19】 停止前にカソード中へジメチルエーテルを導入し、それによって停止中カソードの凍結を防ぐ段階を含む、請求項1記載の方法。

【請求項20】 燃料電池の操作中、アノードへ供給される燃料流れの組成を変える段階を含む、請求項1記載の方法。

【請求項21】 組成が燃料電池操作のパラメータに従って変動する、請求項20記載の方法。

【請求項22】 カソード、アノード及び固体高分子電解質を有する燃料電池と、ジメチルエーテル含有燃料流れ供給部とを備えた燃料電池装置であって、前記アノードが前記ジメチルエーテル含有燃料流れ供給部の中のジメチルエーテルを直接酸化するように流通接続させてある、上記燃料電池装置。

【請求項23】 燃料電池が固体高分子型燃料電池であり、電解質がプロトン交換膜を有する、請求項22記載の燃料電池装置。

【請求項24】 燃料流れが液体流であり、燃料電池が液体供給による固体高分子型燃料電池である、請求項23記載の燃料電池装置。

【請求項25】 燃料流れが水を含む、請求項24記載の燃料電池装置。

【請求項26】 燃料流れが補足的燃料を含む、請求項25記載の燃料電池装置。

【請求項27】 補足的燃料がメタノールである、請求項26記載の燃料電池装置。

【請求項28】 燃料電池のために燃料流れを与えるための混合装置と；混合装置出口に流通接続されたアノードと；混合装置入口に流通接続された、ジメチルエーテル及び水の供給部と；を具えた、請求項25記載の燃料電池装置。

【請求項29】 燃料電池のための燃料流れを与えるための混合装置、混合装置出口に流通接続されたアノード、及び混合装置入口に流通接続されたジメチルエーテル、水、及びメタノールの供給部を具えた、請求項27記載の燃料電池装置。

【請求項30】 燃料電池の電極排出部を混合装置入口へ流通接続する循環ループ接続路を有する、請求項28記載の燃料電池装置。

【請求項31】 循環ループ接続路が熱交換器を有する、請求項30記載の燃料電池装置。

【請求項32】 循環ループ接続路が、加圧スイング吸収、水吸収、又は膜分離装置を有する、請求項30記載の燃料電池装置。

【請求項33】 循環ループ接続路が、燃料電池のカソード排出部を混合装置入口へ流通接続する、請求項30記載の燃料電池装置。

【請求項34】 循環ループ接続路が、燃料電池のアノード排出部を混合装置入口へ流通接続する、請求項30記載の燃料電池装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正内容】

【0052】

図7bは、0.4Mメタノール／0.1M DMEの水溶液により直接作動させた燃料電池と、0.5Mのメタノール水溶液及び0.4Mのメタノール水溶液

により作動させた燃料電池との分極曲線を比較できるように示している。この場合も直接メタノール／DME燃料電池は直接メタノール燃料電池と比較して好ましい。（DME 1モルの反応は、メタノール1モルの場合の2倍の数の電子を含むことに注意されたい）。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No  
PCT/CA 99/00134

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 HO1MB/10 HO1MB/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 HO1M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	OINGJUN ZHAO ET AL: "ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF METHANOL AND DIMETHYL ETHER ON PLATINUM AT ELEVATED TEMPERATURES IN 85 % H3PO4" EXTENDED ABSTRACTS FALL MEETING MIAMI BEACH, FLORIDA OCTOBER 9-14 1994, vol. 94/2, page 962/963 XP000550928 see page 962, right-hand column, paragraph 3 see page 962, left-hand column, paragraph 1 see page 962, left-hand column, last paragraph	1-3, 22
Y	—	3, 4, 11, 15, 17, 23-25, 28, 30, 34
—/—		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the International filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report	
29 June 1999	14/07/1999	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5018 Patentstaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-0040, Tx. 31 651 epo nl. Fax. (+31-70) 340-0016	Authorized officer D'hondt, J	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/CA 99/00134

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 12317 A (UNIV SOUTHERN CALIFORNIA ; CALIFORNIA INST OF TECHN (US)) 25 April 1996  see claims 1,2,8,17,24; figure 1 see page 16, paragraph 3 see page 21, paragraph 3 - page 23, paragraph 1 ---	3,4,11, 15,17, 23-25, 28,30,34
X	FR 1 436 154 A (COMPAGNIE FRANCAISE THOMSON-HOUSTON) 1 July 1966 see page 7, left-hand column, line 49 - right-hand column, line 5 ---	1,2,4, 12,22
E	JP 11 144751 A (NE CHEMCAT CORP) 28 May 1999 see the whole document & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 130, Columbus, Ohio, US; abstract no. 340654, TSUTSUMI, YASUYUKI ET AL: "Dimethyl ether fuel cells, dimethyl ether fuel cell power plants, method for power generation and electrode catalysts" XP002107543 see abstract & JP 11 144751 A (NE CHEMCAT CORP) 28 May 1999 ---	1-3,11, 22-24
P,X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 130, Columbus, Ohio, US; abstract no. 327226, YASUYUKI, TSUTSUMI ET AL: "Feasibility of fuel cell using dimethyl ether fuel" XP002107518 see abstract & ADV. ALCOHOL FUELS WORLD, PROC. INT. SYMP. ALCOHOL FUELS, 12TH (1998), 403-408. EDITOR(S): ZHU, QIMING. PUBLISHER: TSINGHUA UNIVERSITY PRESS, BEIJING, PEOP. REP. CHINA. CODEN: 67PIAK, 1998, ---	1-3,22, 23
A	US 2 925 454 A (EDUARD JUSTI ET AL) 16 February 1960 see column 4, line 70 - line 75: claims 1,2 ---	1,2,4,15
A	US 3 227 585 A (DAVID LANGFORD ET AL) 4 January 1966 see column 3, line 42 - line 52: claim 1 ---	1,2,4,22 -/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/CA 99/00134

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, Columbus, Ohio, US; abstract no. 233126, OGAWA, HAKARU ET AL: "Method for operating fuel cells" XP002107520 see abstract -& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 98, no. 14, 31 December 1998 & JP 10 255830 A (TOSHIBA CORP), 25 September 1998 see abstract -& DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 98-574080 XP002107545 A see abstract	1,7,22
P,A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, Columbus, Ohio, US; abstract no. 83788, TOMURA, KEJI ET AL: "Fuel cells using dimethyl ether raw fuel" XP002107544 see abstract & JP 10 189022 A (NIPPON KOKAN CO., LTD., JAPAN) -& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 98, no. 12, 31 October 1998 & JP 10 189022 A (NKK CORP), 21 July 1998 see abstract	1
2		

Form PCT/ISA/218 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l	Patent Application No.
PCT/CA 99/00134	

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WD 9612317 A	25-04-1996	AU	8121994 A	06-05-1996
		BR	9408623 A	16-09-1997
		EP	0755576 A	29-01-1997
		JP	10507572 T	21-07-1998
FR 1436154 A	01-07-1966	GB	1082576 A	
JP 11144751 A		NONE		
US 2925454 A	16-02-1960	BE	545125 A	
		CH	34166 A	
		DE	1071175 B	
		FR	1148012 A	03-12-1957
		GB	821688 A	
		LU	34166 A	
		NL	110406 C	
		NL	204239 A	
US 3227585 A	04-01-1966	NONE		

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク(参考)
H 01 M	8/04	H 01 M	8/04
	8/10		8/10

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,  
DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I  
T, LU, MC, NL, PT, SE), AU, CA, D  
E, GB, JP, US

(72)発明者 ヴェツュル、レギナ  
ドイツ連邦共和国 ウルム、 フィルホウ  
シュトラーセ 9

(72)発明者 コルボウ、ケビン、マイケル  
カナダ国 ブリティッシュ コロンビア、  
ノース バンクーバー、 ファーンウッド  
クレセント 1305

(72)発明者 ツアン、ジュイッシュ  
カナダ国 ブリティッシュ コロンビア、  
リッチモンド、 ウイリアムズ ロード  
11271

F ターム(参考) SH018 AA06 AA07 AS03 AS07 EE03  
HH05 HH06 HH08 HH09  
SH026 AA06 AA08 CX05 HH05 HH06  
HH08 HH09  
SH027 AA06 AA08 BA16 BA19 KK56  
MM08